

Rec'd

21 MAR 2003

10/528556

18.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月19日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-272384
[ST. 10/C]: [JP2002-272384]

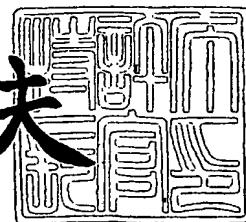
出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3072314

【書類名】 特許願
【整理番号】 11H140305
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 坂口 泰之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 高木 敦史

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化珪素単結晶、その製造方法および製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 黒鉛からなる成長ルツボに低温部と高温部を設け、該成長ルツボの低温部に炭化珪素（SiC）単結晶からなる種結晶基板を設置し、高温部に炭化珪素原料を設置して、炭化珪素原料から昇華した昇華ガスを種結晶基板上に析出させて炭化珪素結晶を成長させる炭化珪素単結晶の製造方法において、成長ルツボを取り囲む雰囲気ガスを珪素（Si）ガスから構成することを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 2】 成長ルツボを外ルツボ内に設置し、成長ルツボと外ルツボの間に外部から珪素原料を継続的に供給し、該珪素原料を蒸発させて成長ルツボを取り囲む雰囲気ガスを珪素ガスから構成することを特徴とする請求項 1 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 3】 外部から固体の珪素原料を供給することを特徴とする請求項 2 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 4】 固体の珪素原料が、直径 0.2～5 mm の粉体であることを特徴とする請求項 3 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 5】 珪素原料を 0.5～20 mg/秒の速度で供給することを特徴とする請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 6】 成長ルツボと外ルツボの間の珪素原料が投入される場所の温度を 1900℃以上とすることを特徴とする請求項 2 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 7】 成長ルツボを取り囲む雰囲気ガスの圧力を、 $1.33 \times 10^2 \sim 4.0 \times 10^4$ Pa とすることを特徴とする請求項 1 ないし 6 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 7 に記載の製造方法により製造された、マイクロバンプ密度が 10000 個/cm²以下であることを特徴とする炭化珪素単結晶。

【請求項 9】 黒鉛からなる成長ルツボに低温部と高温部を設け、該成長ルツボの低温部に炭化珪素単結晶からなる種結晶基板を設置し、高温部に炭化珪素原料を

設置して、炭化珪素原料から昇華した昇華ガスを種結晶基板上に析出させて炭化珪素結晶を成長させる炭化珪素単結晶の製造装置において、成長ルツボが外ルツボ内に設置され、成長ルツボと外ルツボの間に外部から珪素原料を継続的に供給する供給手段が設けられたことを特徴とする炭化珪素単結晶の製造装置。

【請求項 10】 定量供給装置により、固体の珪素原料を $0.5 \sim 20 \text{ mg/秒}$ の速度で供給する供給手段が設けられていることを特徴とする請求項 9 に記載の炭化珪素単結晶の製造装置。

【請求項 11】 成長ルツボの種結晶基板を装着するシード台と蓋板との間に、空間が設けられていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の炭化珪素単結晶の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化珪素 (SiC) 単結晶とその製造方法および炭化珪素単結晶の製造装置に関し、特に、マイクロパイプなどの欠陥が少なく、品質が良好でかつ口径が大きな炭化珪素単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体材料として期待されている炭化珪素単結晶は、炭化珪素粉末を原料とする昇華法で通常作製される。昇華法においては、原料の炭化珪素粉末と種結晶基板とを対向させて黒鉛製の成長ルツボ内部に配置し、不活性ガス雰囲気中で $1800 \sim 2400^\circ\text{C}$ に炭化珪素原料を加熱する。加熱して発生した炭化珪素の昇華ガスは、結晶成長に適した温度域に保持された種結晶基板上に到達し、単結晶として析出する。

【0003】

昇華法において、炭化珪素原料からの昇華ガスの成分としては、 Si 、 Si_2C 、 SiC_2 、 SiC 等が生成しており、これらの昇華ガスの一部が種結晶基板上に析出して、炭化珪素単結晶が成長する。この昇華法による炭化珪素単結晶の成長は、固体化合物の昇華および析出過程であるため、1) 成長速度が遅い、2)

成長速度を早くすると結晶欠陥の発生や多結晶化が起きやすい、といった問題が存在していた。

【0004】

また、炭化珪素単結晶の成長過程における昇華ガスの成分は、原料の炭化珪素粉末の昇華および分解過程、あるいは気相中における昇華ガス成分の相互の反応や成長ルツボ内壁の黒鉛との接触反応等のさまざまな要因により変動する。あるいは、炭化珪素原料を加熱すると、蒸気圧の高い珪素はガス化しやすく、炭素は逆に残留分として残る傾向がある。このため時間の経過とともに、炭化珪素原料中の珪素成分が炭素成分より先に減少し、昇華ガス中のガス成分が変化する。これも、昇華ガスの成分の変動要因のひとつである。その他、原料の昇華温度や原料組成、反応ルツボ内の温度分布等が経時的に変化することも、昇華ガス成分の変動要因と考えられる。

【0005】

単結晶が成長する種結晶基板の表面近傍の領域における昇華ガスの成分の変動は、結晶欠陥が炭化珪素結晶に取り込まれたり、また多型混入や異方性の成長（いわゆるポリ化）が生じるといった、単結晶の結晶性が低下する要因となっていると考えられる。このため、高品位の炭化珪素単結晶を得るためには、これらの昇華ガス成分の変動要因を制御することが重要である。

【0006】

従来の炭化珪素単結晶の成長に当たっては、成長速度を低く抑えて結晶欠陥発生率を低下させる、あるいは昇華ガス組成の変動があまり大きくならないように成長継続時間を短くすると言った結晶性向上のための対策が行われていた。しかしこれらでは、昇華法で得られた炭化珪素単結晶の品質や安定性が十分とは言えない。

【0007】

そこで、次のような昇華法の改良案が提案されている。例えば、昇華ガス成分の変動を抑制する方法として、珪素原料および炭素原料を別々に配設し、珪素原料から発生するガス成分と炭素原料を反応させて炭化珪素を形成し、この炭化珪素を昇華させて炭化珪素単結晶を形成する方法が提案されている（例えば、特許文

献1参照。)。しかしこの方法でも、昇華と共にガス組成が変化するという昇華法の本質的な欠点は避けられない。また単結晶の製造工程が二段階となり、製造時間が比較的長時間になる。

【0008】

また、珪素を反応ルツボ内で加熱蒸発させて、その珪素蒸気と反応ルツボの内壁の炭素が蒸発した炭素蒸気とを反応させ、その反応ガスを炭化珪素析出室へ移動させて、その内壁に炭化珪素単結晶を析出させる方法も知られている（例えば、特許文献2参照。）。しかしこの方法は、炭素が珪素に比べ蒸気圧が低いため、炭化珪素単結晶の成長速度が遅い欠点がある。

【0009】

【特許文献1】

特開平6-316499号公報

【特許文献2】

特公昭51-8400号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、現状では昇華ガスの成分が変動する要因を制御し、結晶性の良い炭化珪素単結晶を成長させる有効な方法は確立されていない。本発明は、昇華法による炭化珪素単結晶の成長において、雰囲気ガスを制御することにより昇華ガスの成分の変動を抑制し、結晶欠陥の少ない大口径の炭化珪素単結晶を、安定性よくかつ早い成長速度で、種結晶基板上に成長させる方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、

(1) 黒鉛からなる成長ルツボに低温部と高温部を設け、該成長ルツボの低温部に炭化珪素(SiC)単結晶からなる種結晶基板を設置し、高温部に炭化珪素原料を設置して、炭化珪素原料から昇華した昇華ガスを種結晶基板上に析出させて炭化珪素結晶を成長させる炭化珪素単結晶の製造方法において、成長ルツボを取

り囲む雰囲気ガスを珪素 (Si) ガスから構成することを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

(2) 成長ルツボを外ルツボ内に設置し、成長ルツボと外ルツボの間に外部から珪素原料を継続的に供給し、該珪素原料を蒸発させて成長ルツボを取り囲む雰囲気ガスを珪素ガスから構成することを特徴とする上記 (1) に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

(3) 外部から固体の珪素原料を供給することを特徴とする上記 (2) に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

(4) 固体の珪素原料が、直径 0.2 ~ 5 mm の粉体であることを特徴とする上記 (3) に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

(5) 珪素原料を 0.5 ~ 20 mg / 秒 の速度で供給することを特徴とする上記 (2) ないし (4) のいずれか 1 項に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

(6) 成長ルツボと外ルツボの間の珪素原料が投入される場所の温度を 1900 °C 以上とすることを特徴とする上記 (2) ないし (5) のいずれか 1 項に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

(7) 成長ルツボを取り囲む雰囲気ガスの圧力を、 $1.33 \times 10^2 \sim 4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とすることを特徴とする上記 (1) ないし (6) に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

である。

【0012】

また本発明は、

(8) 上記 (1) ないし (7) に記載の製造方法により製造された、マイクロバンプ密度が 10000 個 / cm^2 以下であることを特徴とする炭化珪素単結晶。

である。

【0013】

また本発明は、

(9) 黒鉛からなる成長ルツボに低温部と高温部を設け、該成長ルツボの低温部に炭化珪素単結晶からなる種結晶基板を設置し、高温部に炭化珪素原料を設置して、炭化珪素原料から昇華した昇華ガスを種結晶基板上に析出させて炭化珪素結

晶を成長させる炭化珪素単結晶の製造装置において、成長ルツボが外ルツボ内に設置され、成長ルツボと外ルツボの間に外部から珪素原料を継続的に供給する供給手段が設けられたことを特徴とする炭化珪素単結晶の製造装置。

(10) 定量供給装置により、固体の珪素原料を $0.5 \sim 20 \text{ mg/秒}$ の速度で供給する供給手段が設けられていることを特徴とする上記(9)に記載の炭化珪素単結晶の製造装置。

(11) 成長ルツボの種結晶基板を装着するシード台と蓋板との間に、空間が設けられていることを特徴とする上記(9)または(10)に記載の炭化珪素単結晶の製造装置。

である。

【0014】

【発明の実施の形態】

図1に本発明に係る炭化珪素単結晶の製造装置の一例を示す。図1をもとに本発明の一実施形態を説明する。図1において、1は外ルツボ、2は成長ルツボである。成長ルツボ2は、外ルツボ1内に設置されている。また成長ルツボ2は、蓋板3及びシード台4を有する。蓋板3はシード台4を兼ねる場合がある。成長ルツボ2の材質は、黒鉛とする。外ルツボ1、蓋板3およびシード台4の材質も、黒鉛が好ましい。黒鉛材質に高純度が要求される場合は、ハロゲンガスによる精製処理を行った黒鉛を用いるのが好ましい。成長ルツボ2内の下部は、結晶成長時に十分な量の炭化珪素原料11を貯留できる大きさを有する。

【0015】

本発明では、図1に示す炭化珪素単結晶の製造装置を用いて、次のように炭化珪素の結晶成長を行う。まず、シード台4の下側の面に炭化珪素単結晶からなる種結晶基板5を装着する。装着には機械的な結合方法、接着による接合方法などを用いることができる。装着する種結晶基板5としては、アチソン法、レーリー法、昇華法、または本発明の方法で得られた単結晶を板状に加工した種結晶基板を用いることができる。基板の結晶面の方向は、一般に(0001)面が用いられる。結晶面の方向を(0001)面からずらして加工した種結晶基板も使用することができる。また、成長ルツボ2内の下部には、十分な量の粉末の炭化珪素原

料 11 を設置する。半導体用途の高い比抵抗の炭化珪素単結晶を得るには、炭化珪素原料 11 としては、純度 8 ナインのような高純度のものを用いるのが好ましい。本発明の炭化珪素単結晶の成長により、下側を向いた種結晶基板 5 の表面上に炭化珪素結晶 6 が成長する。

【0016】

外ルツボ 1 の外側には、外ルツボ 1 および成長ルツボ 2 を加熱する加熱装置として、高周波誘導コイル 7 を設置する。この加熱装置は、成長ルツボ 2 内の炭化珪素原料 11 を、昇華ガスが発生する例えば 1900℃以上の温度に加熱する装置である。なお、加熱装置は抵抗加熱方式のものでもよい。外ルツボ 1 は、高温状態を維持するために、例えば炭素繊維製の断熱材 8 で覆われる。炭化珪素原料 11 が設置されている部分を高温部とし、種結晶基板 5 が設置されている部分を低温部として、成長ルツボ 2 に所望の温度分布を実現するためには、例えば、高周波誘導コイル 7 による加熱方式では、高周波誘導コイル 7 を上下に分割して設け、各高周波誘導コイルに流す電流を独立に制御する方法を用いることができる。あるいは高周波誘導コイル 7 のコイルの巻き回し密度を上下方向で調節する方法も使用可能である。外ルツボ 1 の温度については、例えば外ルツボ 1 の底面および蓋板を覆っている断熱材 8 にそれぞれ測温穴 9 を設けて、その測温穴 9 を通し放射温度計 10 を用いて、外ルツボ 1 の表面の温度を測ることができる。その測温結果をもとに、高周波誘導コイル 7 の位置や高周波誘導コイル 7 に流す電流を調整して、成長ルツボ 2 の温度分布を所望の状態にすることができる。

【0017】

ここで、炭化珪素単結晶の成長中は、炭化珪素原料 11 が設置される高温部は、1900℃以上好ましくは 2300℃以上の温度に設定し、種結晶基板 5 が設置される低温部は、1500～2500℃の範囲、好ましくは 2000～2400℃の範囲に設定するのが望ましい。但し、炭化珪素単結晶を種結晶基板上に安定して成長させるためには、通常炭化珪素原料の温度は、種結晶基板の温度よりも 100℃以上高くする必要がある。

【0018】

炭化珪素単結晶の成長では、成長ルツボ内の炭化珪素原料を 1900℃以上好ま

しくは2300℃以上に加熱しておくことにより、炭化珪素原料からの昇華ガスの蒸気圧が十分高くなり、炭化珪素単結晶の成長速度を大きくすることが可能となる。また、種結晶基板の温度が1500℃より低いと、成長した結晶は多型混入が起こり易い、あるいは単結晶として成長しない場合がある。また種結晶基板の温度が2500℃より高いと、種々の結晶欠陥が発生しやすく、多型混入も起こり易くなる。

【0019】

本発明では、炭化珪素単結晶の成長の間、成長ルツボ2を取り囲む雰囲気ガスを珪素(Si)ガスから構成することを特徴とする。ここで成長ルツボ2を外ルツボ1内に設置し、成長ルツボ2と外ルツボ1の間に外部から珪素原料を継続的に供給し、該珪素原料を継続的に蒸発させると、炭化珪素単結晶の成長の間、成長ルツボ2を取り囲む雰囲気ガスを珪素ガスから構成することができる。図1で21は、外部から珪素原料22を継続的に供給するための原料容器であり、23は押し出し式定量供給装置、24は振動機である。外部からの珪素原料の供給は次のようにして行う。

【0020】

原料容器21に、珪素原料22を入れておく。珪素原料22は後述する定量供給装置を用いることができる形態とする。原料容器21の材質は、所定の形状に加工でき珪素原料22に不純物の混入がないものであれば良く、例えばステンレス等の金属を用いることができる。図1では、この原料容器21に押し出し式定量供給装置23を取り付ける。定量供給装置は、珪素原料22を成長ルツボ2と外ルツボ1との間に定量供給、すなわち所定の量の珪素原料を所定の時間で供給する目的で設けられている。

【0021】

本発明において、外部からの珪素原料22の供給量は、外ルツボ1内の成長ルツボを取り囲む珪素ガスの蒸気圧が、成長ルツボ3内の昇華ガス中の珪素ガスの蒸気圧より高い状態、すなわち珪素ガスが過剰な状態を継続的に維持できる量とするのが好ましい。例えば、成長ルツボ内の炭化珪素原料の温度が2100℃の場合、炭素-炭化珪素混合系における珪素の平衡蒸気圧は、およそ61Pa以上で

あるから、成長ルツボを取り囲む珪素ガスの蒸気圧がそれより高い状態を維持するように、外部から珪素原料を継続的に供給する。

【0022】

珪素原料が外ルツボ内で蒸発気化した珪素ガスが、成長チャンバー51を経て単結晶成長装置の外部へ廃棄されるより早い速度で、珪素原料を外ルツボ1内に供給することにより、外ルツボ1内の成長ルツボ2を取り囲む雰囲気内で、珪素ガスが過剰な状態は維持できることになる。現実には、珪素ガスが単結晶成長装置の外部へ廃棄される速度は、成長チャンバー51内の保持圧力、珪素ガスの拡散速度及びルツボの形状等により変化するため、成長装置毎に適正な珪素供給量を実験的に決定する必要がある。一般的な珪素原料の供給量は、珪素原料が0.5～20mg/秒の速度で外ルツボ内に供給される程度とするのが好適である。

【0023】

定量供給装置は、珪素原料を上記の供給量で供給できれば構造を限定する必要はなく、スクリューフイーダー、定量押し出し装置、振動供給装置等のいずれも用いることができる。図1のように、原料容器を振動させるための振動機24を装着した定量供給装置を設置しておくと、供給を円滑に行わせることができるため好ましい。珪素原料は固体で供給するほうが、定量供給装置の機構を簡易にできるため好ましい。熔融した珪素原料を定量供給することも可能であるが、熔融状態の維持や供給経路の加熱或いは定量方法に工夫が必要となる。

【0024】

本発明において用いられる固体の珪素原料の形態は、定量供給するのに適した粉体であるのが好ましい。たとえば粉碎したもの、球状ポリシリコン等を用いればよい。珪素原料の粉体の大きさは、平均粒径が0.2mm以上であるのが好ましい。0.2mm未満では供給時に舞い上がったり供給用の導入管31の内壁に付着しやすくなり供給が不安定になりやすい。一方、投入された珪素原料による成長ルツボへの衝撃と蒸発効率から、珪素原料の直径の上限がほぼ決まる。たとえば粉体の直径が5mmを超えるような粉体は使用できない。固体の珪素原料は、直径が0.2～5mmの粉体とするのが好ましい。特に定量供給装置が押し出し型である場合は、移送を容易にする点からその形態は球状が好ましく、平均粒径は

1～2 mmであるのが好ましい。

【0025】

原料容器 21 から外ルツボ 1 内に珪素原料 22 を供給するために、その間を黒鉛製の導入管 31 で接続する。石英ガラスや炭化珪素からなる導入管も温度条件により使用可能で、さらに十分温度が低い部分にはステンレス等の金属からなる導入管も使用できる。また導入管はこれらの複合材でも構成できる。また高周波誘導コイルからの放電がある場合、それを防ぐために絶縁体（例えばセラミックあるいは石英ガラス）で保護するのが好ましい。

【0026】

これらの成長ルツボ 2 を内蔵した外ルツボ 1、高周波誘導コイル 7、導入管 31 等は、雰囲気制御が可能な成長チャンバー 51 内に設置する。成長チャンバー 51 は、ガスの出口側に排気装置 52 が接続されており、またガスの入り口側にガス精製機 54 を経たガス導入ライン 53 が接続されている。ガス導入ライン 53 の途中にはマスフローコントローラー 55 が設置されている。アルゴン (Ar) 等の不活性ガスが、成長チャンバー 51 内の雰囲気ガスとして、炭化珪素単結晶の成長中、ガス導入ライン 53 から成長チャンバー 51 に供給され、排気装置 52 を経て排出される。マスフローコントローラー 55 と排気装置 52 を調節することにより、成長チャンバー 51 内へのガス導入量と成長チャンバー 51 からの排気量をコントロールし、成長チャンバー 51 内の圧力を所定の値に制御することができる。

【0027】

図 1 に示したように、外ルツボ 1 内に供給された珪素原料は、蒸発気化し、外ルツボ 1 と成長ルツボ 2 の間の空間を満たす。成長ルツボと外ルツボの間の珪素原料が投入される場所は、その場所の温度を 1900℃以上とすれば好適に珪素原料を蒸発気化することができるため、特に限定はない。一般的な昇華法による炭化珪素の成長温度である 1900℃以上では、珪素の平衡蒸気圧は 2.7×10^4 Pa 以上である。外ルツボ 1 と成長ルツボ 2 の間で過剰に生成した珪素ガスは、導入管 31 を通って成長チャンバー 51 内に放出される。黒鉛製の成長ルツボは、2000℃近い高温ではガスに対する気密性は無いため、外ルツボ 1 内に残

った珪素ガスは、成長ルツボ2の黒鉛の壁を透過して成長ルツボ内へと拡散し、成長ルツボ内の珪素ガスの分圧を維持しまたは高める。

【0028】

成長チャンバー51内の圧力と外ルツボ1内の圧力は、導入管31で結ばれているため等しくなる。また、外ルツボ1内の成長ルツボ2を取り囲む雰囲気ガスは、外部から供給される珪素原料の蒸発により、珪素ガスから構成される。また、外ルツボ1内の珪素ガスは、成長ルツボ2の黒鉛の壁を透過して成長ルツボ内へと拡散する。従って、成長ルツボの黒鉛材の厚さと成長ルツボの温度分布が同一なら、成長ルツボ2内の珪素ガスの分圧は、成長チャンバー51の圧力によって制御することが可能である。則ち、成長チャンバー51内の圧力を高くすると、成長ルツボ内の珪素ガスの分圧も高くなる。ただし、外ルツボ1内の珪素蒸気圧が成長チャンバーの保持圧力と等しくなるのに十分な珪素原料が、外部から外ルツボ1内に継続的に供給される必要がある。

【0029】

炭化珪素単結晶の成長中に、成長ルツボ2中の珪素ガスの分圧を、炭化珪素原料11からの昇華ガス中の珪素ガスの平衡蒸気圧より高く維持することは、炭化珪素単結晶の品質を向上する上で望ましい。そのため、成長チャンバー51内の圧力は、高めに設定するのが望ましい。ただし、炭化珪素単結晶を成長させる成長ルツボ内の圧力の増加は、昇華ガスの拡散による炭化珪素単結晶の成長速度を低下させる。そのため、炭化珪素単結晶の結晶性と成長速度が最適になるように、成長チャンバー51内の成長圧力を設定する必要がある。

【0030】

炭化珪素単結晶の成長の際の成長チャンバー内の圧力は、高度の減圧から常圧より少し高い程度、即ち $1.33 \sim 1.33 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲で行うことが可能である。特に、炭化珪素原料からの昇華ガスの発生を効率良く行うためには、炭化珪素単結晶の成長の際の圧力は、 $1.33 \times 10^2 \sim 4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とするのが好ましい。

【0031】

本発明の炭化珪素単結晶の成長では、炭化珪素単結晶の不純物ドーピングも必要

に応じ実施できる。例えば、予め不純物がドーピングされた珪素原料を用いる、あるいは、ガスとしてドーピング元素を供給することで、炭化珪素単結晶に不純物をドーピングすることも可能である。

【0032】

図2に、本発明に係る炭化珪素単結晶の製造装置の別の一例を示す。図2は、図1に示した炭化珪素単結晶の製造装置の成長ルツボにおいて、蓋板3がシード台4を兼ねており、炭化珪素の種結晶基板5が蓋板3に装着されている場合の図である。このような装置でも、本発明を実施することができる。

【0033】

【作用】

本発明が、炭化珪素単結晶の結晶欠陥の発生を抑制する機構については、以下のように推定される。炭化珪素原料からの昇華ガス内では、炭化珪素 (SiC) の他に未反応の Si や Si_2C 、 SiC_2 等のガス成分が、ある平衡蒸気圧に達していると考えられる。しかし、黒鉛製の成長ルツボは、 2000°C 近い高温ではガスに対する気密性は無いため、成長ルツボの内外で蒸気圧に差があれば内部のガスはルツボの黒鉛壁を容易に透過する。通常の昇華法にあつては、成長ルツボの外部における昇華ガスの分圧はほぼ0であるため、成長ルツボ内部の昇華ガスは外部に漏れ出し、分圧は平衡蒸気圧より低下する傾向にある。

【0034】

化合物半導体の結晶成長においては、結晶の構成元素の化学量論的組成（いわゆるストイキオメトリー）を一定に保つためには、その結晶成長時に乖離圧の高い構成元素の分圧を高く保つことが有効であることが知られている。仮に構成元素の分圧を等しくして結晶成長を行った場合、乖離圧の高い元素は結晶成長時に固体内への取り込まれ率が低くなり、結晶内で空孔の発生やそれに伴う微小な格子歪みが生じ、成長する結晶内に転位や積層欠陥を誘発する可能性が高い。

【0035】

本発明においては、成長ルツボを取り囲む雰囲気ガスを珪素ガスから構成したため、通常の昇華法の場合とは逆に、乖離圧の高い珪素は成長ルツボ壁を通して成長ルツボ外から成長ルツボ内に拡散することになり、成長ルツボ内の珪素ガスの

分圧が昇華ガス中の平衡圧と等しいかむしろ高くなる傾向を有する。このため、従来の昇華法による炭化珪素単結晶の成長に伴う結晶欠陥の発生を大幅に抑制することができる。

【0036】

【実施例】

（実施例1）

本実施例1では、図1に示す炭化珪素単結晶の製造装置を用いて、炭化珪素単結晶の成長を実施した。まず、(0001)面を有する6H-SiC単結晶を直径40mm、厚さ1.0mmに加工した種結晶基板を成長ルツボのシード台（黒鉛製、厚さ9mm）の成長ルツボ底側面の中央部に接着により取り付けた。成長ルツボは内径52mm高さ116mmの底のある円筒で、材質は黒鉛である。成長ルツボの底の下端から約52mmの高さまで炭化珪素粉末原料（約172g）を入れた。さらにその上32mm上に種結晶の下端面が位置するようにシード台を取り付けた。成長ルツボは外ルツボ内の中央に置いた。外ルツボは内径75mm高さ157mmの底のある円筒で材質は黒鉛である。外ルツボの上蓋には珪素原料の導入管が取り付けられてあり、その内径は5mmである。珪素原料としては、半導体用の高純度球状ポリシリコン（純度8ナイン、平均粒径1.5mm）を100gを原料容器に入れた。珪素原料は、原料容器から振動型の定量供給装置を用いて黒鉛製の導入管を経由して外ルツボ内に供給した。

【0037】

成長ルツボと導入管を減圧可能な成長チャンバー内に設置した。成長チャンバー内を 1.33×10^{-1} Paまで減圧した後、アルゴンガスを大気圧まで導入し成長雰囲気置換を行った。ついで外ルツボを約2400℃まで約30分で昇温し、ルツボ等に付着したガス等を除去する熱処理を行った。つぎに外ルツボ下部の温度を約2440℃、外ルツボ上部の温度を1900℃に保持して、成長チャンバー内にアルゴンを導入しながら、そのアルゴン雰囲気を 2.7×10^4 Paまで減圧して維持し、その後珪素原料を0.12g/分の供給速度で成長ルツボと外ルツボの間に継続的に供給しながら5時間結晶成長を行った。

【0038】

成長終了後、成長ルツボを開放した。成長ルツボのシード台の種結晶基板には単結晶が成長していた。成長した炭化珪素単結晶は、直径が先端部で約 50 mm で、成長した長さは 7.0 mm であった。

【0039】

次いで、成長ルツボ内の炭化珪素粉原料を新しく入れ替え、成長した結晶上に再度炭化珪素単結晶の成長を行った。成長に用いた温度や圧力等の設定は初回の成長と同様である。結晶成長は再び 5 時間行った。

【0040】

2 回目の成長終了後、再び成長ルツボを開放した。2 回目の成長で成長した炭化珪素単結晶は、直径が先端部で約 50 mm で、成長した長さは 6.0 mm であった。成長した単結晶を成長方向に沿って切断し、断面を研磨により磨きだして顕微鏡観察を行った。その結果、成長した単結晶内でインクルージョンは皆無であった。またラマン分光測定によるピーク位置から、成長した結晶は 6 H の炭化珪素で、他の多型の混入の全くない単結晶であることを確認した。

【0041】

また、単結晶を成長方向に垂直に切断し断面を顕微鏡で観察したところ、炭化珪素成長に伴ってみられるマイクロパイプという固有欠陥の密度については、種結晶でおよそ 10^5 個/cm² であったものが、種結晶から 5 mm 成長した時点の単結晶内ではおよそ 10^3 個/cm² となり、1/100 程度に減少していた。さらに、単結晶が成長するに従い、マイクロパイプの密度が減少していく様子が観察された。

【0042】

(比較例 1)

本比較例 1 では、図 1 に示す装置を用いて炭化珪素単結晶の成長を実施した。温度条件等を一致させるため、ルツボや種結晶は実施例 1 と同一のものを扱い、温度や圧力の設定も実施例 1 と同様にした。ただし、温度を成長温度に維持した後、アルゴン雰囲気をも 2.7×10^4 Pa まで減圧した後にも、外部からの珪素原料の供給は行わなかった。結晶成長時間も実施例 1 と同様に 5 時間とした。

【0043】

成長終了後、成長ルツボを開放した。成長ルツボのシード台の種結晶基板上には全面にわたって多結晶が成長していた。成長した炭化珪素多結晶は、直径が先端部で約 5 0 mm で、成長した長さは 6 . 5 mm であった。成長した結晶の成長方向に沿って切断し、断面を研磨により磨きだして顕微鏡観察をおこなった結果、多結晶化は種結晶基板の直上から発生していたことがわかった。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明による炭化珪素単結晶の製造方法および製造装置によれば、得られる炭化珪素単結晶内の結晶欠陥を低減することができる。例えば、本発明を用いて成長した炭化珪素単結晶内のマイクロパイプ密度は 1 0 0 0 0 個 / c m² 以下とすることができる。さらに、従来の昇華法等では限界のあった成長速度も、良好な結晶品質を維持したまま 0 . 5 ~ 1 . 5 mm / 時間程度まで高速にすることが可能となり、生産効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る炭化珪素単結晶の製造装置の一例を示す図。

【図 2】

本発明に係る炭化珪素単結晶の製造装置の別の一例を示す図。

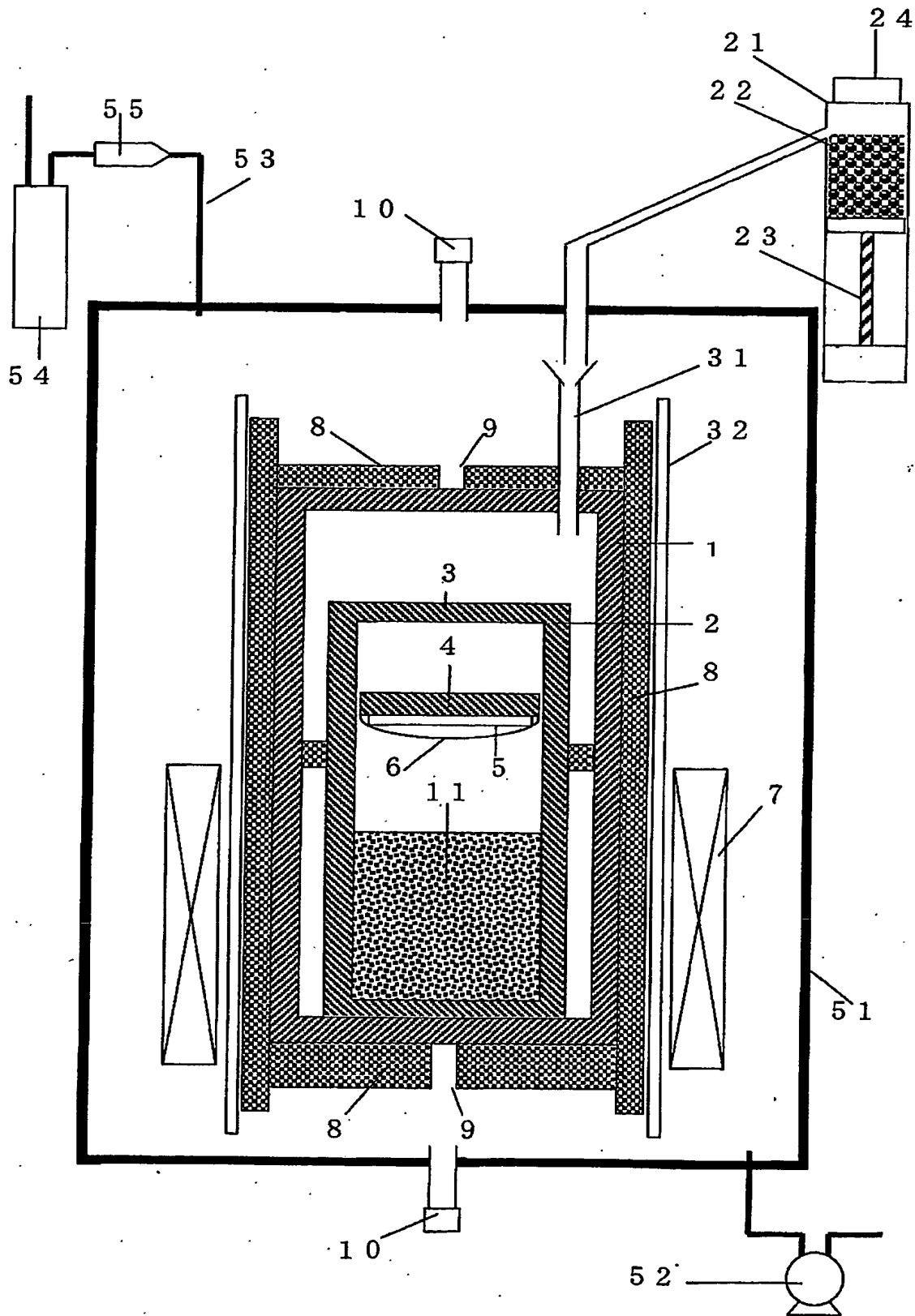
【符号の説明】

- 1 外ルツボ
- 2 成長ルツボ
- 3 蓋板
- 4 シード台
- 5 炭化珪素種結晶基板
- 6 成長した炭化珪素結晶
- 7 高周波誘導コイル
- 8 断熱材
- 9 測温穴
- 1 0 放射温度計

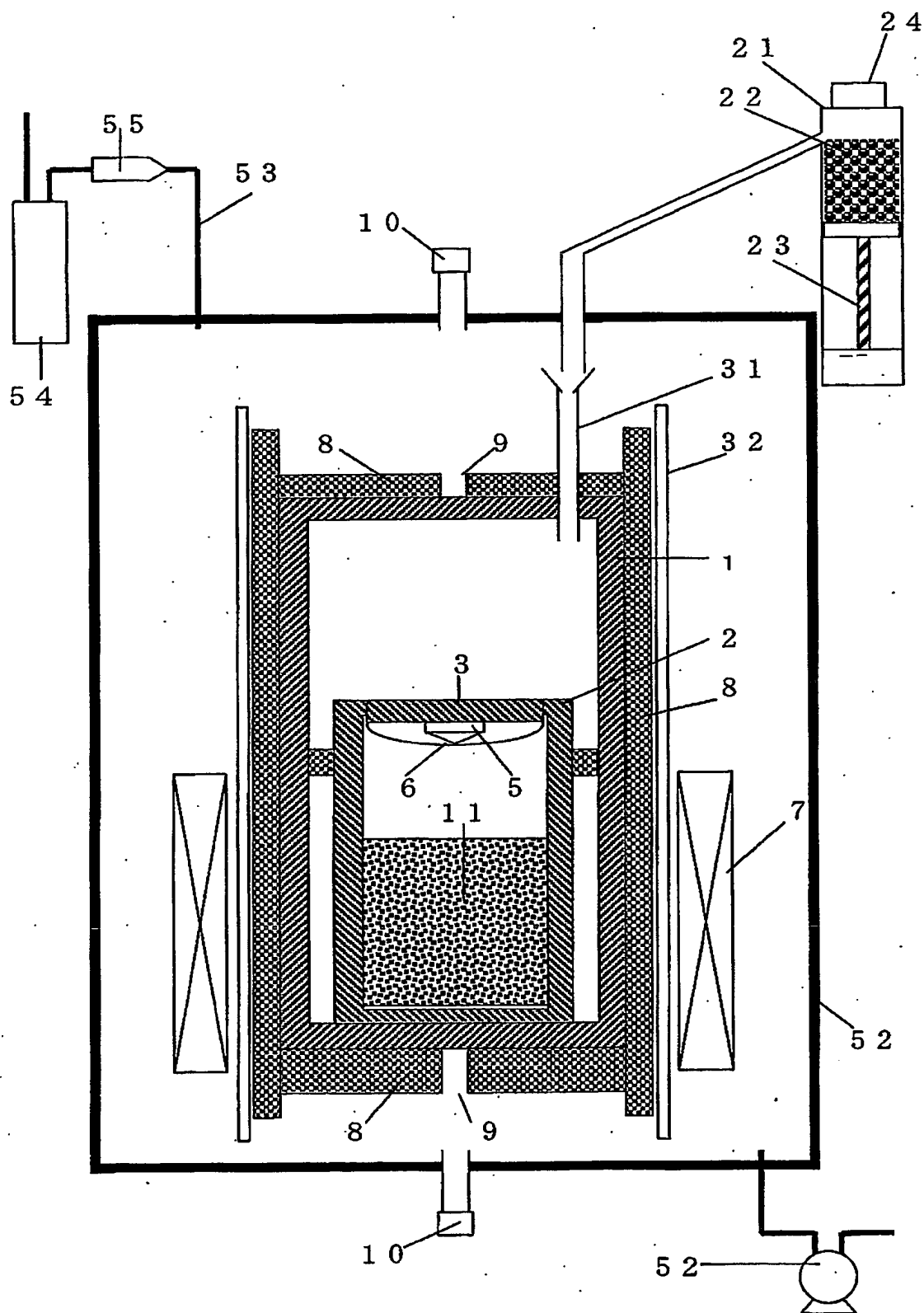
- 1 1 炭化珪素原料
- 2 1 原料容器
- 2 2 珪素原料
- 2 3 押し出し式定量供給装置
- 2 4 振動機
- 3 1 導入管
- 3 2 絶縁体
- 5 1 成長チャンバー
- 5 2 排気装置
- 5 3 ガス導入ライン
- 5 4 ガス精製機
- 5 5 マスフローコントローラー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】昇華法による炭化珪素単結晶の成長において、雰囲気ガスを制御することにより昇華ガスの成分の変動を抑制し、結晶欠陥の少ない大口径の炭化珪素単結晶を、安定性よくかつ早い成長速度で、種結晶基板上に成長させる方法を提供する。

【解決手段】成長ルツボを外ルツボ内に設置し、炭化珪素単結晶の成長中は、成長ルツボと外ルツボの間に外部から珪素原料を継続的に供給し、該珪素原料を蒸発させて成長ルツボを取り囲む雰囲気ガスを珪素ガスから構成する。外部から固体の珪素原料を供給する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 2 3 8 4
受付番号	5 0 2 0 1 3 9 8 9 6 0
書類名	特許願
担当官	森吉 美智枝 7 5 7 7
作成日	平成 1 4 年 9 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 7 2 3 8 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社